

Benzoylverbindung. Der Schmelzpunkt des durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigten Körpers wurde zu 135° gefunden, während Baumann¹⁾ ihn zu 130° , Ellinger²⁾ zu $129 - 131^{\circ}$ angeben.

0.1185 g Sbst.: 9.5 ccm N (13° , 736 mm).

$C_8H_{10}[NH.CO.C_6H_5]_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.17.

Benzolsulfoverbindung. Schüttelt man die alkalische Lösung des Cadaverins mit Benzolsulfochlorid, so entsteht sehr bald eine klare Lösung, aus der durch Säuren in theoretischer Ausbeute das Benzolsulfonamid als feines, weisses Pulver gefällt wird, welches sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol löst und durch Umkristallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 119° erhalten werden kann.

0.1744 g Sbst.: 0.3393 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

$C_5H_{10}[NH.SO_2.C_6H_5]_2$. Ber. C 58.40, H 5.76.

Gef. » 53.10, » 5.79.

Das Benzolsulfoderivat ist auch in verdünntem Alkali sehr leicht löslich.

Die eben beschriebene Synthese des Pentamethylendiamins bildet gewissermaassen das Gegenstück zur Ladenburg'schen Piperidinsynthese, bei welcher bekanntlich Pentamethylendiamin durch intramolekulare Einwirkung der Amidogruppen auf einander in die cyclische Iminbase übergeführt wird. Die Ausbeute an Cadaverin beträgt rund 50 pCt. von dem Gewicht des als Ausgangsmaterial dienenden Piperidins.

563. J. v. Braun: Ueber eine neue bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

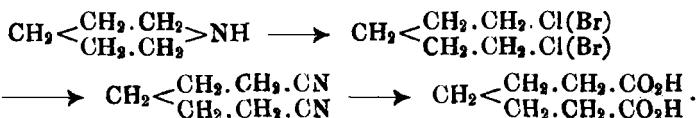
(Eingegangen am 1. October 1904.)

Für die Darstellung der Pimelinsäure, welche bekanntlich ein wichtiges Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Umsetzungen darstellt, hat man bis jetzt wesentlich zwei Methoden benutzt: Die Condensation des Trimethylenbromids mit Natriummalonsäureester und Zersetzung des dabei entstehenden Pentantetracarbonsäureesters auf der einen und die Reduction der Salicylsäure auf der anderen Seite.

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 15, 81.

²⁾ Diese Berichte 32, 8544 [1899].

Eine neue, ausserordentlich bequeme Synthese der Säure gelang es mir gelegentlich der kürzlich beschriebenen Aufspaltungversuche secundärer, cyclischer Basen durch Halogenphosphor¹⁾ auszuarbeiten. Piperidin lässt sich durch Benzoylierung und Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder Pentabromid in 1.5-Dichlor- resp. 1.5-Dibrom-Pentan überführen; sowohl die Chlor- wie die Brom-Verbindung tauschen bei der Condensation mit Cyankalium die beiden Halogenatome gegen Cyangruppen aus, und das entstehende Dicyanid liefert beim Verseifen glatt Pimelinsäure:



Da nun die Pimelinsäure bei der Destillation ihres Calciumsalzes in Cyclo-hexanon, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$, übergeht, so ist durch die erwähnte Reihe von Reactionen zugleich das Problem des Ersatzes einer ringförmig gebundenen Imidogruppe durch die Carbonylgruppe, folglich des Ueberganges einer cyclischen, secundären Base in ein cyclisches Keton als gelöst zu betrachten. In analoger Weise, wie Piperidin in Cyclohexanon, werden sich zweifelsohne die zahlreichen alkylirten Piperidine in die entsprechenden alkylirten Cyclohexanone umwandeln lassen.

Pimelinsäurenitril, $\text{CN} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$.

Zur Darstellung des Nitrils der Pimelinsäure ist es nicht erforderlich, von reinem Dichlor- resp. Dibrom-Pentan auszugehen: man kann vielmehr, genau wie bei der Darstellung des Cadaverins aus Piperidin²⁾, dasjenige äquimolekulare Gemenge von Benzonitril und Pentamethylen-Dichlorid (oder -Dibromid) verwenden, welches man bei der Destillation des Benzoylpiperidins mit Chlor- oder mit Brom-Phosphor und Schütteln des Destillats mit Wasser erhält. Bei der Behandlung mit Cyankalium wird dieses Gemenge in ein Gemisch von Benzonitril und Pentamethylendicyanid verwandelt, und diese beiden Körper lassen sich vermöge ihrer verschiedenen Flüchtigkeit leicht von einander trennen.

Die Condensation mit Cyankalium geschieht in der üblichen Weise: das Gemisch von Benzonitril und Dihalogenpentan wird in Alkohol gelöst, mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Cyan-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

kalium (2 Mol. auf 1 Mol. des Halogenkörpers) versetzt und die, wenn nötig, zur Klärung mit Alkohol oder mit Wasser versetzte Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Condensation verläuft mit verschiedener Geschwindigkeit, je nachdem man von der Chlor- oder von der Brom-Verbindung ausgeht: im ersten Fall beansprucht sie tagelanges Kochen, im zweiten ist sie selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen innerhalb von 8—10 Stunden beendet. Wenn eine Probe auf Zusatz von Wasser ein halogenfreies oder nur noch ganz schwach halogenhaltiges Öl abscheidet, unterbricht man das Erwärmen, destilliert den grössten Theil des Alkohols ab und behandelt die brann gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf: das Benzonitril und das eventuell unverbrauchte Dichlorid oder Dibromid gehen mit Wasserdampf leicht über, und es hinterbleibt im Rückstand das neue Cyanid als braunes, auf der Flüssigkeit schwimmendes Öl: Man nimmt es mit Aether auf, wäscht mit verdünntem Alkali und trocknet über Chlorecalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Nitril als braun gefärbtes Öl zurück und wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es geht — falls die Einwirkung des Cyankaliums lange genug gewährt hat (vergl. weiter unten) — in der Regel einheitlich bei 171—172° (12 mm Druck) als fast geruchlose, farblose Flüssigkeit über. Im Destillirkolben hinterbleibt ein nur minimaler brauner Rückstand.

0.1813 g Sbst.: 0.4554 g CO₂, 0.1310 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 746 mm).

C₅H₁₀(CN)₂. Ber. C 68.85, H 8.19, N 22.95.

Gef. » 68.51, » 8.02, » 22.90.

Das Pimelinsäurenitril ist in Wasser unlöslich, mit organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, in allen Verhältnissen mischbar. Zum Erstarren konnte es nicht gebracht werden.

Zweilen — namentlich wenn die Einwirkung des Cyankaliums nicht lange genug gedauert hat — ist das scheinbar einheitliche Nitril durch einen festen Köper verunreinigt, welcher beim starken Abkühlen sich in Form von weissen Blättchen abscheidet, stickstoff- und in geringem Grade halogen-haltig ist und bei 123° schmilzt. Bei der Analyse dieser nur in sehr geringer Menge isolirbaren Verbindung waren keine Zahlen zu erhalten, aus denen Schlüsse bezüglich ihrer Natur gezogen werden kounten.

Die Ausbeute an Pimelinsäurenitril beträgt im Durchschnitt 85—90 pCt. der Theorie (auf Dichlor- resp. Dibrom-Pentan bezogen). In der durch Ausäthern vom Nitril befreiten Reactionsflüssigkeit findet sich in geringer Menge die durch Verseifung entstandene Pimelinsäure vor, die aber mit Rücksicht auf die gleichzeitig vorhandene Benzoësäure nur schwer rein isolirt werden kann. Die Menge der beiden Säuren ist natürlich bei Anwendung von Dichlorpentan wegen des dann

erforderlichen längeren Kochens grösser als bei Anwendung von Pentamethylendibromid.

Pimelinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali oder mit concentrirten Säuren wird das Pimelinsäurenitril glatt zur Säure verseift, die man hierbei in tadelloser Reinheit und ohne eine Spur von Nebenproducten erhält. Man gelangt am schnellsten und mit der besten Ausbeute zum Ziel, wenn man das Nitril mit der 4-fachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) unter Druck auf etwa 120° erwärmt, die zu einem weissen Krystallbrei erstarrte Masse auf dem Wasserbade ganz zur Trockne bringt, einige Zeit zur Verjagung des Chlorwasserstoffs erwärmt und dann auf Thon trocknet. Die Säure ist schneeweiss, absolut frei von ölichen Beimengungen, deren Bildung sich bei den anderen Darstellungen fast niemals ganz vermeiden lässt, und zeigt sofort den glatten Schmp. 103—104°. Eine aus Wasser umkrystallisierte Probe ergab bei der Analyse:

0.1120 g Sbst.: 0.2157 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. = 52.52, > 7.45.

Die Verseifung des Nitrils geschieht nach dem geschilderten Verfahren mit theoretischer Ausbeute. Auf das Piperidin bezogen, beträgt die Ausbeute an Pimelinsäure gegen 60 pCt. der Theorie, d. h. man kann Piperidin in etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Pimelinsäure verwandeln¹⁾.

564. Hans Meyer: Zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

(Eingegangen am 6. October 1904.)

Die soeben erschienene Arbeit von J. Tafel und G. Friedrichs²⁾ „Elektrolytische Reduction von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung“ veranlasst mich, eine vorläufige Mittheilung von Versuchen über Glyoxylsäureester und dessen Derivate, welche ich schon seit längerer Zeit begonnen habe, bereits jetzt zu publiciren.

¹⁾ Nachschrift: Bereits nach Fertigstellung der vorliegenden Abhandlung fand ich, dass vor ganz kurzer Zeit J. L. Hamonet (Compt. rend. 189, 59 [1904]) das von ihm auf umständlichem Wege gewonnene 1,5-Dijodpentan in analoger Weise in Pimelinsäure übergeführt hat.

²⁾ Diese Berichte 37, 3187 [1901].